Syrian Arab Republic
Higher Institute
for Applied Sciences & Technology
Master of Materials Science & Engineering.
Studying year: 2013– 2014.

الجمهورية العربية السورية
المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا

ماجستير: علوم و هندسة المواد
العام الدراسي: 2013 – 2014

حلقة بحث
بعنوان: تحولات الأطوار في المواد

Seminar Of:
Materials Phase Transitions

مخطط حلقة البحث:
1-مقدمة عامة
2-تصنيف تحولات الأطوار
3-آلية التفاعلات في الحالة الصلبة
4-التنوية و النمو
5-تطبيقات تحولات الأطوار
6-خاتمة و توصيات

presented by: Michel Rahal
Supervised by: Dr. Rafii Jabra

الطالب: ميشيل رحال
الأستاذ المشرف: د. رفيع جبرة

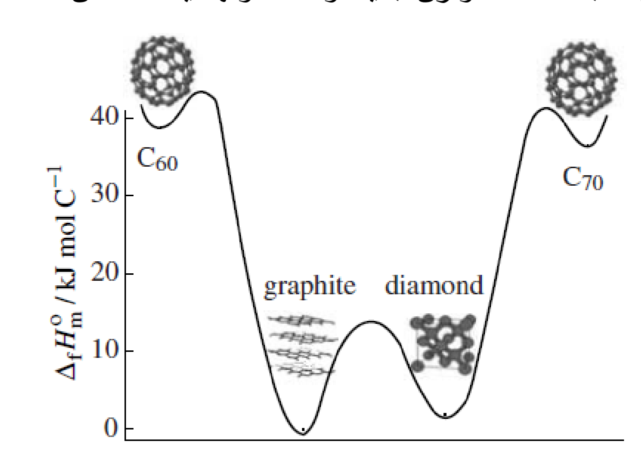
"The important thing in science is not so much obtain new facts as to discover new ways of thinking about them".
Sir William Bragg

1--مقدمة عامة Introduction

يعتبر مفهوم التحولات الطورية ، الأساس للعديد من العلوم الطبيعية، كالكيمياء و الفيزياء و علم الأحياء، و منها يعد المنطلق للعلوم الهندسية كالهندسة الميكانيكية و الكهربائية و هندسة المواد.
تعتبر التحولات الطورية شائعة في الطبيعة، فقد استفاد منها الانسان في تطوير و تحسين مواد قديمة، و منها استطاع التبحر في التحولات الطورية الغير مألوفة (الموائع الفائقة، الناقلية الفائقة، المعادن الزجاجية) و التي يمكن من خلالها أن يحل العديد من المشاكل التقنية التي كانت تواجه التكنولوجيا، و مازال هذا الباب مفتوحا مادامت إرادة تحسين الحياة على أساس التقدم العلمي موجودة.

مفهوم التوازن و علاقة جيبس للأطوار Equilibrium Concept and Gibbs Phase Rule

عندما يكون لدينا جملة فيزيائية، تتغير حالتها بشكل عكوس مع الزمن مع عدم ملاحظة أية تغيرات فيزيائية/كيميائية على المستوى العياني، نسمي هذه الحالة بالتوازن التيرموديناميكي، و يتحقق ذلك عندما لا تتبادل الجملة مع الوسط أي شكل من أشكال الطاقة و عندما تكون في أدنى مستوى لطاقتها الكامنة. بالمقابل يمكن تعريف الحالة الغير متوازنة تيرموديناميكيا، كونها تمر بعملية لاعكوسة تقود الجملة لحالة توازن جديدة و ذلك كونها ليست ضمن أخفض مستوى لطاقتها الكامنة في الشروط التي تتواجد ضمنها. تختلف معدلات التحول للتوازن ضمن مجال كبير، البطيئة منها و السريعة. في الحالة الأخيرة يتم وصف الجملة أنها بوضع التوازن لكن شبه المستقر metastable. فمثلا يعتبر الشكل الأكثر استقرارا للكربون عند الضغط 1 atm و ضمن مجال واسع من درجات الحرارة، هو الغرافيت، بينما يمكن تواجد اللألماس عند نفس الشروط، فنعتبر الغرافيت ضمن حالة مستقرة و الألماس ضمن حالة شبه مستقرة، حيث يمكن للألماس أن يعود للغرافيت بعد زمن طويل و بعد إعطائه الطاقة اللازمة لتخطي الحاجز الطاقي، و تعد كرات البوكي مثل C_{60} أشكالا صنعية غير طبيعية للكربون، و هي مركبات غير مستقرة عند الشروط الاعتيادية لكنها مثل الألماس تستطيع أن تتواجد ضمنها بحالة شبه مستقرة.



مخطط لانتالبيات التشكل القياسية للمركبات الكربونية، عند 298 K و الضغط 1 atm، يبدو في المخطط الحواجز الطاقية التي تمنع التحول مابين الأشكال

عندما نتحدث عن جملة متوازنة، يجب أن تتحقق شروط معينة، فأي شكل من أشكال تبادل الطاقة مع الوسط، نتيجة فرق في الضغط أو الحرارة أو التركيز هو معدوم، حيث تتساوي قيم هذه المتغيرات مابين كل أجزاء الجملة من جهة، و الوسط الخارجي من جهة أخرى.
فإذا كان لدينا جملة مكونة من عدة أطوار، يتحقق شرط التوازن التيرموديناميكي عندما:

تساوي الضغوط $P^{\alpha}_i=P^{\beta}_i=P^{\gamma}_i$

تساوي درجات الحرارة $T^{\alpha}_i=T^{\beta}_i=T^{\gamma}_i$

تساوي عدد المولات $X^{\alpha}_i=X^{\beta}_i=X^{\gamma}_i$

α,β,γ أطوار الجملة i

أي أنه إذا كان لدينا جملة تسعى لتكون في وضع التوازن، فيجب أن تحافظ الجملة على قيم ثابتة للضغط و درجة الحرارة و عدد المولات بين جميع أطوار الجملة ، لكي لا يحدث أي تحول كيميائي/فيزيائي مابين الأطوار المتوازنة، و بالتالي تساوي طاقة جيبسGibbs Energy (كما سيمر لاحقا) مابين الأطوار (يستخدم أيضا الكمون الكيميائي Chemical Potential كونه يتعلق بالإضافة للضغط و الحرارة، بالتركيز).
تعطى قاعدة جيبس للأطوار بالعلاقة التالية:

$$F=2+C-P$$

يسمى المقدار F بعدد الدرجات التيرموديناميكية لحرية الجملة، أو عدد درجات الحرية Degree Of Freedom .
و تمثل العدد الأصغري من المتحولات الشدية (ضغط/حرارة) التي تصف حالة الجملة بشكل تام
C عدد المكونات الكيميائية، p عدد الأطوار ضمن الجملة، ويشير الرقم 2 تغير الضغط و درجة الحرارة.

2-تصنيف تحولات الأطوار

عند دراسة تحولات أية مادة ضمن أطوارها، يدرس بما يسمى بمخطط التوازنEquilibrium Diagram أو مخطط الأطوار Phases Diagram ، كون توازن المادة موافق للطاقة الأصغرية عند تغيير المتحولات التيرموديناميكية (ضغط/درجة حرارة/التكوين).
عمليا من المستحيل الوصول لحالة التوازن، كون الزمن اللازم لبلوغ التوازن كبير جدا (الزمن متحول ليس تيرموديناميكي) أي أنه من المتوقع أن تتوضع كل الذرات على أماكن استقرارها و إعطائها الزمن الكاف لذلك، و ذلك غير ممكن بشكل تام، لكن عمليا من الممكن بلوغ أقرب نقطة للتوازن، و الجدير بالذكر أن كل تحولات المواد الواردة هنا تجري تحت شروط توازنية ما لم يذكر غير ذلك.

1.2-التحولات الطورية العامة General Phase Transitions

في البدء، يستخدم يوجد **مخطط الأطوار العام** لمادة أحادية المكون، و الذي يمكن تعميمه على الكثير من العناصر الكيميائية و الجزيئات البسيطة و الذي يسمح بتعيين عدد الأطوار الممكن وجودها و طبيعتها في شروط محددة.
وفق مخطط الأطوار يوجد 3 أطوار:
صلب-سائل-غاز، و يمكن للعنصر أن ينتقل بين حالتين طوريتين:
-انتقال صلب-سائل و بالعكس (انصهار/تصلب)
-انتقال سائل-غاز و بالعكس (تبخر/تكاثف)
-انتقال غاز-صلب و بالعكس (تصعد/تصلب)

تنتمي المنحنيات AD,AB,AC الواقعة على حدود المناطق إلى الطورين المتاخمين. و توافق كل نقطة من هذه المنحنيات حالة توازن بين طورين، حيث يتواجد الطوران معا على طول الخط التوازني، و يمكن تحديد شروط توازن و استقرار هذين الطورين بمعرفة البارامترات الموافقة لها من ضغط و درجة حرارة.
يستخدم تابع جيبس للطاقة الحرة Gibbs Free Energy Function لوصف التحولات بين الأطوار، و هو تابع تيرموديناميكي للضغط و درجة الحرارة، فإن هو مثالي لدراسة احتمالية التحول بين الأطوار: $G=f(P,T)$

يمكن وصف الحالة عند منحنيات التوازن بأن طاقة جيبس لكلا الطورين متساوية، فإذا اعتبرنا $G_{(s)}$ مقدار طاقة جيبس للطور الصلب، و $G_{(l)}$مقدار طاقة جيبس للكور السائل، و$G_{(g)}$ مقدار طاقة جيبس للطور الغازي نصف حالة المادة عند خطوط التوازن:

توازن غاز-سائل$G_{(g)}=G_{(l)}$ يوافق المنحني AB

توازنسائل-صلب$G_{(l)}=G_{(s)}$يوافق المنحني AD

توازن غاز-صلب$G_{(g)}=G_{(s)}$ يوافق المنحني AC

في حالة الماء مثلا، يكون الطور الصلب و السائل متوازنان عند الدرجة 0°C ، نسميها درجة الحرارة التوازنية مابين طورين، و عند الدرجة100 °C يكون الطوران الغازي و السائل متوازنان و تعتبر أيضا درجة حرارة توازنية.

تتقاطع منحنيات التوازن هذه في نقاط تحدد كل منها شروط توازن و استقرار 3 أطوار في آن واحد.

عندما يحدث انتقال تام من طور لأخر، يكون محرك الانتقال مابين الأطوار هو فرق طاقة جيبس مابين الطورين، فيحدث الانتقال الطوري عندما يكون:

$$\Delta G=G_{(s)}-G_{(l)}<0$$
$$\Delta G=G_{(g)}-G_{(s)}<0$$
$$\Delta G=G_{(l)}-G_{(g)}<0$$

و التي يمكن تفسيرها تيرموديناميكيا بانخفاض كلا من انتروبي و الحجم الجزيئي للجملة:

$$dG=-SdT+VdP+\sum_{i}^{n}\mu_i N_i$$
$$\frac{\partial G}{\partial T}=-S\,,\frac{\partial G}{\partial P}=V$$

على مخطط الأطوار، يكون على طول المنحنيات التوازنيةAB,AC AD,مابين كل طورين يكون:

$$dG_2=dG_1$$
$$V_2dP-S_2dT=V_1dP-S_1dT$$
$$\frac{\partial P}{\partial T}=\frac{S_2-S_1}{V_2-V_1}=\frac{\Delta S}{\Delta V}$$

و بما أن$\Delta S=\frac{\Delta H}{T}$

$$\frac{\partial P}{\partial T}=\frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

تدعى العلاقة السابقة بعلاقة كلابيرون-كلوزيوس Closius-Clapyeron Relationو هي صالحة لدراسة التحولات الطورية لمكون أحادي عند تغيير الضغط و درجة الحرارة، بدلالة كمية الحرارة المرافقة للتحول (الانتالبية) ΔH و تغير الحجم الجزيئي مابين الطورين ΔV عند درجة حرارة معينة T.

فمن أجل الماء و بقلب العلاقة: dT/dP=28.01 K/atm أي رفع الضغط بمقدار 1 جو يزيد من درجة الغليان 28 كلفن.

يعين ميل المنحني من المشتق التام $\frac{\partial P}{\partial T}$.

تتعين إشارة هذا المشتق بإشارتي انتالبية التحول H و الفرق بين الحجمين الجزيئيين للطورين.

فعند الانصهار و الغليان و التصعد، تمتص الجملة كمية من الحرارة أي $\Delta H>0$ و يكون الحجم الجزيئي للطور الغازي أكبر بكثير من الحجم الجزيئي للطور السائل أو الصلب المتوازنين معه $V_2>V_1$. في هذه الحالة يكون $dP/dT>0$ و يكون منحنيا التصعد و الغليان مائلين نحو اليمين. و تترافق عمليات الانصهار بازدياد الحجم الجزيئي و يكون منحني الانصهار لجميع المواد تقريبا منزاحا قليلا نحو اليمين.

يشذ عن هذه الحالة: **الماء/البيزموت/الحديد الصب/السيليسيوم/الجرمانيوم/الغاليوم/الزئبق**، حيث يكون الحجم الجزيئي للطور السائل أصغر من الحجم الجزيئي للطور الصلب فيكون المقدار V_2-V_1 سالبا، بالتالي يكون المشتق dP/dT سالبا، تمثل هذه النتيجة بيانيا بميل منحني الانصهار نحو اليسار.

فمثلا من أجل الماء النقي، يحتاج الماء إلى ضغط يساوي 13.4 MPa ليتجمد عند درجة حرارة -1°C، (أقل درجة حرارة توازنية للتجمد هي 22°C عند ضغط 210MPa)

بحسب قاعدة الأطوار:

-يكون عدد درجات الحرية في منطقة استقرار أي طور F=2 أي أنه يمكن تغيير الضغط و درجة الحرارة بحيث لا نلاحظ تغير طوري.

-لكن عند الوصول لقيم معينة للضغط و درجة الحرارة، أي الخط التوازني مابين طورين، يكون F=1 أي أنه يجب تغيير الضغط أو درجة الحرارة من أجل إبقاء التوازن مابين طورين

-عند الوصول إلى النقطة الثلاثية يكون F=0 أي أن النقطة الثلاثية تحدث عند قيم محددة من الضغط و الحرارة.

تفسر طاقية كل طور من الاطوار الثلاثة بحسب المعادلة:

$$dG=dH-TdS$$

حيث عند الانتقال من غاز-سائل-صلب يترافق ذلك بنشر الحرارة و تناقص انتروبي، و الطريق العكسي يترافق بامتصاص حرارة و زيادة في الانتروبي.

تكتب علاقة تغير الانتروبي لتحول طوري من الدرجة الاولى بدءا من الصفر المطلق:

$$S(T_2) = S(0) + \int_0^{T_{trs}} \frac{C_p(T)}{T} dT + \Delta_{trs} S_m + \int_{T_{trs}}^{T} \frac{C_p}{T} dT$$

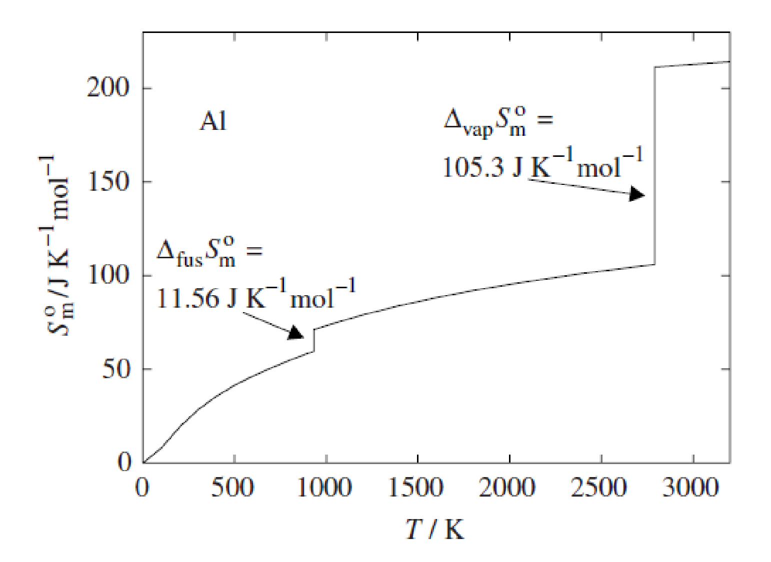
بينما تعطى انتالبية التحول الطوري المولي:

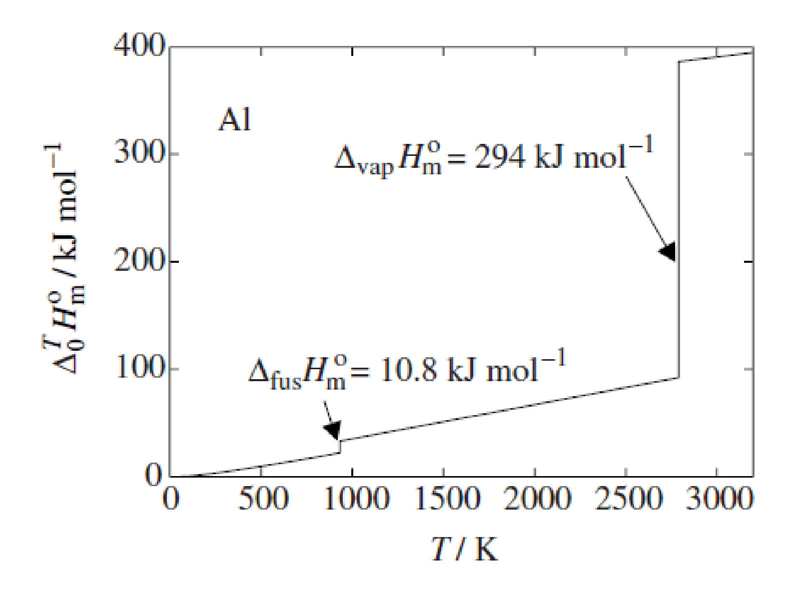
$$\Delta H_m(T_2) = \Delta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

يشير الجدول أدناه لدرجات حرارة الانصهار و الغليان و المتحولات التيرموديناميكية المرافقة:

	T_{nmp} (K)	ΔH_{fus} (kJ/mol)	ΔS_{fus} (J/mol.K)	T_{nbp} (K)	ΔH_{vap} (kJ/mol)	ΔS_{vap} (J/mol.K)
Ne	24.5	0.335	13.6	27.1	1.76	65.0
N_2	63.3	0.72	11.4	77.4	5.58	72.1
H_2O	273.2	6.01	22.0	373.1	40.66	109.0
Zn	693	7.38	10.7	1184	115.6	97.6

يشير المخططان التاليان لتغيرات الانتروبي و الانتالبية المرافقة للتحولات الطورية للألمنيوم النقي.





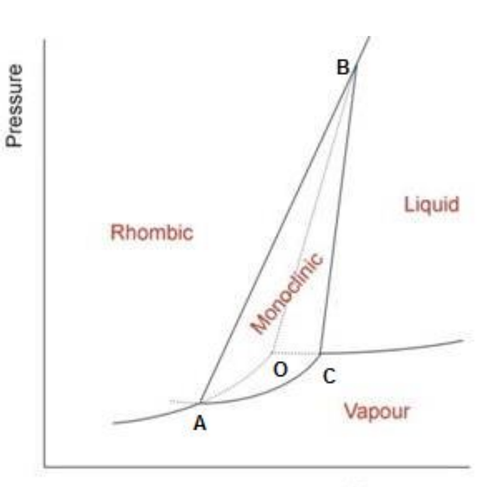
2.2-تحولات طورية لمكون نقي ضمن نفس الطور

1.2.2-التحول الطوري صلب-صلب أو التحولات التآصلية: Allotropic Transitions

يمكن في بعض الحالات و عند تغيير درجة الحرارة و الضغط، أن يصبح للعنصر الكيميائي نفسه هيكل شبكي آخر أكثر استقرارا من ذلك الهيكل الذي كان عند درجات حرارة و ضغط أخرى. فيمكن أن يكون للحديد هياكل شبكية على شكل مكعب متمركز الحجم، أو متمركز الوجه تبعا لتغيير المتحولات السابقة.

يترافق تحول الهيكل الشبكي للمعدن النقي من شكل لآخر عند تسخينه بامتصاص حرارة من قبل المعدن ز لفترة زمنية قد تطول أو تقصر بحسب طبيعة المعدن، و لذلك يلاحظ ثبات في درجة الحرارة عند حدوث هذا التحول، و يظهر بشكل عبتة أفقية على منحني التسخين. بينما عند التبريد فإنه يحدث انطلاق لدرجة الحرارة (نظريا) عند نفس درجة حرارة التحول، لكن عمليا تحدث عند درجة حرارة أخفض بسبب ظاهرة فرق التبريد في هذه الحالة.

-الكبريت



يكون للكبريت شكلان بلوريان هما الشكل المعيني Rhombic و الشكل أحادي الميل monoclinic. لذا يشكل الكبريت أربعة أطوار: طوران بلوريان و طور سائل و طور صلب.

يقسم مخطط أطوار الكبريت لأربع مناطق، توافق شروط الحالات التوازنية للبخار و السائل و الشكلين البلوريين المتآصلين.

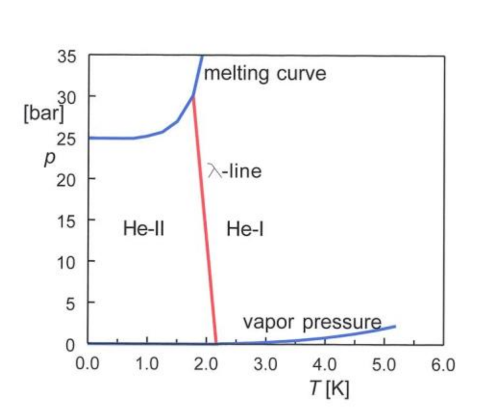
توافق هذه الخطوط الشروط التي يتوازن فيها طوران من الأطوار الأربعة.

و في النقاط ABC توجد 3 أطوار متوازنة فيما بينها تيرموديناميكيا و بالاضافة إلى ذلك، توجد نقطة ثلاثية أخرى حيث يتواجد الشكل البلوري المعيني فوق المسخن مع الكبريت السائل تحت المبرد و مع البخار المشبع بالنسبة للبخار المتوازن مع الشكل البلوري الأحادي الميل.

و تكون الكمونات الكيميائية لهذه الأطوار في درجة الحرارة والضغط الموافقين لـO متساوية فيما بينها. و هذا ما يجعل هذه الأطوار الغير متوازنة تيرموديناميكيا تشكل جملة ذات توازن قلق أو متوازنة مؤقتا. و يتلخص هذا التوازن بأن أحد الاطوار لا يميل إلى التحول لطور آخر. غير أنه إذا تركت الجملة مدة من الزمن، أو إذا أضيف إليها بعض بلورات الكبريت أحادي الميل، تتحول الأطوار الثلاثة إلى الكبريت أحادي الميل، و هو الطور الوحيد الثابت تيرموديناميكيا في الشروط الموافقة للنقطة O.

الجدير بالذكر أنه هناك تحولات طورية للمركبات الكيميائية مثل الأكاسيد و الأملاح المعدنية.

2.2.2-التحولات الطورية سائل-سائل
للهليوم السائل حالة مميزة جدا و هي فقدان اللزوجة و ذلك عند درجات حرارة قريبة من الصفر المطلق، و يمكن دراستها وفق مخطط أطوار الهليوم:
يوجد للهليوم أربعة أطوار: الطور الغازي، الصلب، و طوران سائلان و هما He I, He II.
بحسب الخطط، يكون الهليوم السائل فوق الدرجة 2.18 K بالطور HeI، بينما تحت هذه الدرجة يكون بالطور He II، و يسمى في الحالة الأخيرة بالسائل مفرط السيولة superfluid، حيث له صفات مميزة منها انعدام اللزوجة، و يحدث الانتقال مابين السائلين بعد تجاوز الخط التوازني λ . و لا تتواجد الحالة الصلبة للهليوم إلا عند تطبيق ضغوط أكبر من 25 ضغط جوي، و إلا يبقى الهليوم سائلا حتى درجة الصفر المطلق.



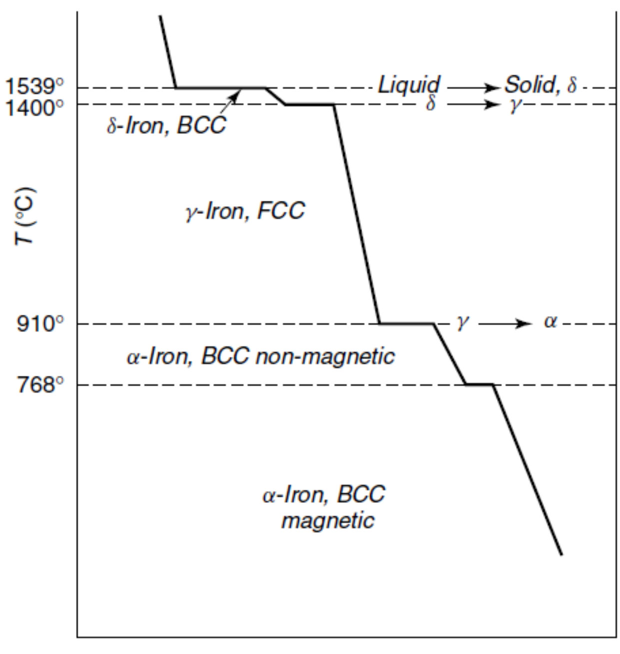
باستخدام معادلة كلابيرون-كلوزيوس عند الخط التوازني صلب-سائل He II:

$$\frac{\partial P}{\partial \mathrm{T}} = \frac{\Delta \mathrm{S}}{\Delta \mathrm{V}} \approx 0, \qquad \mathrm{T} < 1K$$

بحسب القانون الثالث في التيرموديناميك $\Delta S \to 0, \Delta T \to 0$

يتصف الهليلوم مفرط السيولة He II بانعدام اللزوجة حيث يدرس في بعض الحالات كغاز كثيف، و بالناقلية الحرارية المرتفعة جدا و انعدام انتروبي الجملة تقريبا كونه مستقر فقط بجوار الصفر المطلق، تم تفسير خواصه المتميزة باستخدام إحصاء بوز-أينشتاين Bose-Einstein Statistics و الذي يقع خارج مجال دراستنا هنا.

3.2-التحليل الحراري للمعادن أثناء التحولات الطورية Heat Analysis during Phase Transitions
يمكن معرفة التحولات الطورية المرافقة لتغير درجة الحرارة، عن طريق التحليل الحراري للعناصر، حيث تترافق التحولات الطورية عادة بامتصاص حرارة أثناء التسخين، أو نشر حرارة أثناء التبريد.
عند مرور الحديد بتحول طوري (سائل-صلب، صلب-صلب) يظهر هذا التحول على شكل عتبة أفقية، ثم يتابع الخط سيره بالشكل نفسه أي كما لو كان استمرارا للجزء ماقبل الخط الأفقي.
من خلال هذه الطريقة تمت معرفة درجة حرارة تبلور الحديد،خواصه المغناطيسية ، و التحولات التآصلية، و عند أية درجات حرارة تتم هذه التحولات، فبالعودة للمفاهيم التيرموديناميكية، تكون كمية الحرارة العامل الأساسي للتحول مابين طورين،فعند تسخين المعدن يمتص كمية من الحرارة و ترتفع درجة حرارته، حتى درجة حرارة معينة يتوقف المعدن عندها عن ارتفاع درجة حرارته، و يتشكل الخط الأفقي على المخطط (وبالعكس عند نشرها) ثم يعود المعدن لترتفع درجة حرارته.



مايرافق المعدن من تغيرات عند امتصاص الحرارة هو تحول طوري للمادة و تتغير خواصها عند درجات حرارة أخرى، و كون المواد المدروسة هي بلورية فكافة الانتقالات الطورية هي من الدرجة الاولى، حيث يلاحظ الانقطاع مابين الاطوار.
يلاحظ بالنسبة للحديد تحولات في البنية البلورية و تحولات مغناطيسية:

فعند درجات الحرارة العادية و حتى 910°C، يكون الحديد ذو بنية bcc، و فوق هذه الدرجة يتحول لبنية fcc، بينما يعود إلى البنية bcc عند1392 °C.

يعرف الحديد بأنه ذو صفة مغناطيسية طردية لامتلاكه الكترونات غير متزاوجة في مدارات d، و عند رفع درجة حرارة فوق768 °C ، و هي نقطة كوري، يصبح الحديد لا مغناطيسي. يفسر ذلك على أن العزوم المغناطيسية للحديد تميل لأن تكون متوازية قدر الامكان، و عند درجات الحرارة العالية يصبح هذا المفعول ضعيفا، لأن الاهتزازات الحرارية تكون ذات قيمة كبيرة لتحطم هذا الاصطفاف.

تدعى مثل هذه الأجسام بالمعادن الحديدية المغناطيسية Ferromagnetics مثل الحديد و النيكل و الكوبالت، بينما هناك معادن تسمى بالمعادن المضادة للحديدية المغناطيسية، حيث تسلك سلوكا مغناطيسيا طرديا عند درجات الحرارة المرتفعة/ حيث تميل العزوم المغناطيسية للالكترونات بأن تصطف بصورة متوازية توازيا عكسيا.

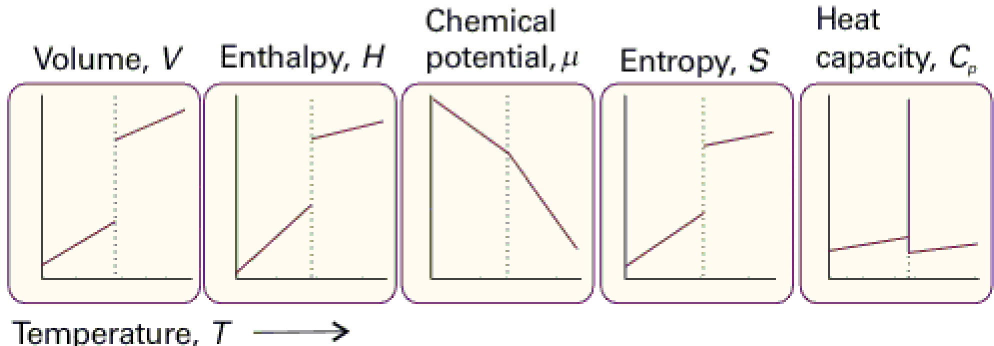
عن طريق قياس درجة حرارة التحول الطوري يمكن تقدير انتروبية هذا التحول بسبب وجود علاقة مابين انتروبية الانصهار و البنية البلورية للمعدن:

$$\Delta S^0_f(hcp)-\Delta S^0_f(fcc)=\Delta S^0_f(fcc)-\Delta S^0_f(bcc)=0.25\ cal/K.mol$$

4.2-تأثير معدل التبريد على بنية المادة في الطور الصلب Cooling Rate Effect on Solid State Structure

يعرف معدل التبريد، بأنه تناقص درجة حرارة المادة للزمن$Q = -\partial T/\partial t\ (°C/sec)$

عند انتقال الطور الصلب للطور السائل، يحدث انقطاع مفاجئ (غير مستمر discontinuous) للمقادير التيرموديناميكية (الانتالبية، الانتروبي، السعة الحرارية....) سببها امتصاص الحرارة لتخريب البنية البلورية و تسمى بالحرارة الكامنة للانصهار Latent Heat of Fusion(تقابل الانتالبية)، و يسمى هذا النوع من التحولات الطورية، بالتحول الطوري من المرتبة الاولى1st Order Phase Transition ، و عند تبريد مصهور المعدن ببطء، ليقابل شروط توازنية، يقابلها عند التبريد نفس كمية الحرارة بالقيمة المطلقة لكنها تنتشر للوسط المحيط نتيجة تبلور المعدن وفق أحد الأشكال البلورية.



التغيرات المرافقة أثناء التحول الطوري من الدرجة الاولى للبارامترات و التوابع التيرموديناميكية

3-آلية التفاعلات في الحالة الصلبة Solid State Transformation Mechanisms

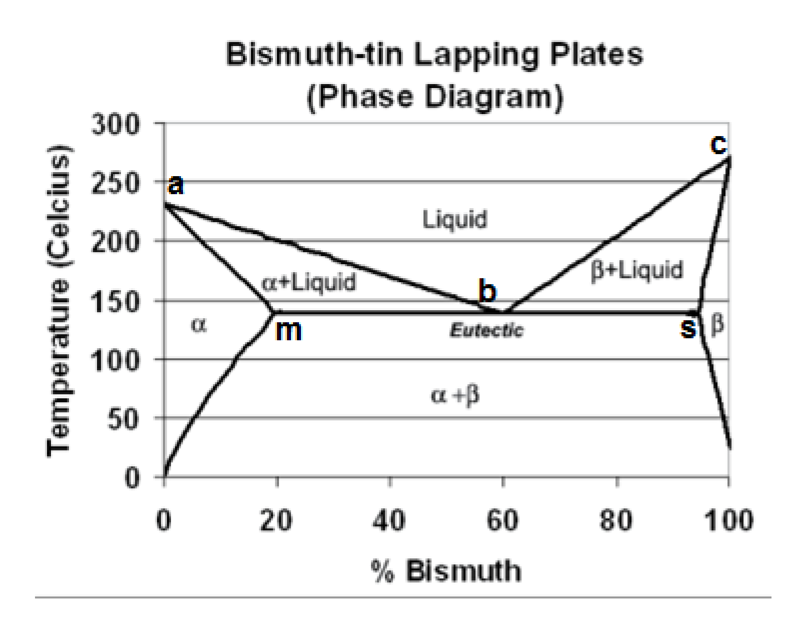
1.3-التحولات الطورية لجمل ثنائية المكون Two Component Phase Transitions

تعتبر المخططات الطورية لجمل ثنائية المكون متنوعة جدا، و تتعلق بطبيعة العناصر المتفاعلة، و التي غالبا ماتكون معدنية، حيث تدرس هذه المخططات بدراسة تابعية الانحلالية في الحالة السائلة و الصلبة لدرجة الحرارة و التركيز، بدءا من العناصر التي تنحل مع بعضها بشكل تام حتى العناصر التي تنحل جزئيا ضمن الأطوار السائلة و الصلبة، و بما أن العناصر التي تنحل مع بعضها بشكل تام محدودة، فتدرس بشكل عام التحولات المرافقة للانحلال الجزئي، التي أهمها تحول الاوتكتيك.

-تحول الاوتكتيك Eutectic Transformation

نفترض أنه لدينا جملة مكونة من معدنين يذوبان ببعضهما بشكل مطلق في الحالة السائلة و عديمي الذوبان في الحالة الصلبة، و لا يتحدان مع بعضهما لتشكيل أي مركب كيميائي. و أفضل ما يمثل هذه المجموعة هو خلائط قصدير-بيزموت أو خلائط رصاص-انتموان.

نأخذ عينات من خليطة قصدير-انتموان و بنسب مختلفة من كل منهما، ثم نقوم بصهر هذه العينات كلا على حدة، و بعد ذلك نتركها تبرد بعد وضع مقياس الحرارة المناسب في كل عينة من العينات المصهورة و ذلك لمراقبة درجة الحرارة في فترات زمنية متساوية، ثم ترسم لكل عينة منحني تبريد مستقل. سوف يبرد القصدير النقي من درجة الحرارة الأعلى من درجة الانصهار مرورا بمرحلة التبلور عند درجة الحرارة 232°C، بينما يبين البياني أن هناك نقطة انكسار على منحني التبريد تسبق العتبة الافقية، حيث تدل نقطتا الانكسار على بدء انفصال بلورات صلبة من القصدير النقي داخل المصهور و عند درجتي حرارة مختلفتين، إذ نلاحظ أن درجة حرارة بدء انفصال بلورات القصدير تنخفض بانخفاض نسبة القصدير في الخليطة.



و يسبب انفصال بلورات القصدير النقية داخل المصهور الى انخفاض نسبة القصدير فيه باستمرار و حتى درجة 139°C، حيث تصبح نسبة القصدير 40% عندها تبلغ نسبة البيزموت 60%، و من أجل هذه النسب بالذات يصبح المصهور المتبقي مشبعا بكلا المعدنين، لهذا يتصلب هذا المصهور دفعة واحدة و عند درجة حرارة ثابتة 139°C معطيا مزيجا من بلورات نقية لكلا المعدنين و ذلك عند تبريد الخليطة التي تحتوي أساسا على 40% من القصدير و 60% من البيزموت. و مايحدث هو أن المصهور يتحول مباشرة عند درجة حرارة 139°C إلى مزيج من بلورات القصدير و البيزموت النقية.

يسمى الخط abc الذي يبدأ عنده انفصال البلورات داخل المصهورالمعدني بخط السيولة، و يسمى الخط ms الذي ينتهي عنده تبلور الخليطة بشكل كامل بخط التصلب. أما النقطة b فتسمى بنقطة الاوتكتيك، حيث يحدث عند هذه النقطة بالذات مايسمى بالتفاعل الاوتكتيكي. و يعرف **التفاعل الاوتكتيكي بتحول طور سائل لطورين صلبين عند درجة حرارة ثابتة و بنسب مئوية وزنية محددة.**

يحدث هذا التحول من طور سائل لطورين صلبين فقط في تلك الحالة التي يكون فيها السائل مشبعا بكلا المعدنين المكونين للخليطة، و في حالتنا عندما تكون نسبة القصدير في السائل 40% و نسبة البيزموت 60%. و تختلف نسبة المكونين المؤدية لاشباع المحلول السائل من خليطة لأخرى، فمثلا في خليطة الرصاص و الانتموان يحدث اشباع المحلول السائل بكلا العنصرين عندما تكون نسبة الانتموان مساوية 13% و نسبة الرصاص 87%، و يحدث التفاعل الاوتكتيكي من أجل هذه النسب عند درجة حرارة 246°C.

تطبيق قانون الأطوار: ففي المجال الحراري بين النقطة h و الخط ms ، نلاحظ أنه بتغيير درجة حرارة الخليطة يبدأ انفصال بلورات القصدير النقية و يتطابق ذلك مع قانون جيبس و ذلك لأن عدد درجات الحرية في هذه الحالة يكون مساويا للواحد، إذا يبلغ عدد المكونات 2 (قصدير و بيزموت) و عدد الأطوار 2 (سائل + بلورات القصدير الأولية) و بتطبيق قانون جيبس:(أهملنا هنا تأثير الضغط و أبقينا على تأثير درجة الحرارة)

$$F=C-P+1=1$$

أما عندما يحدث التفاعل الاوتكتيكي، فهو يحدث عند درجة حرارة محددة (أي أن عدد درجات الحرية في هذه الحالة يجب أن يساوي الصفر) و بالفعل عندما يبدأ تصلب كلا المعدنين من السائل دفعة واحدة فإن عدد الأطوار عند درجة الحرارة هذه يكون مساويا لـ3 (سائل + بلورات القصدير+بلورات البيزموت) و عدد المكونات 2 (قصدير+بيزموت) و بتطبيق قانون جيبس:

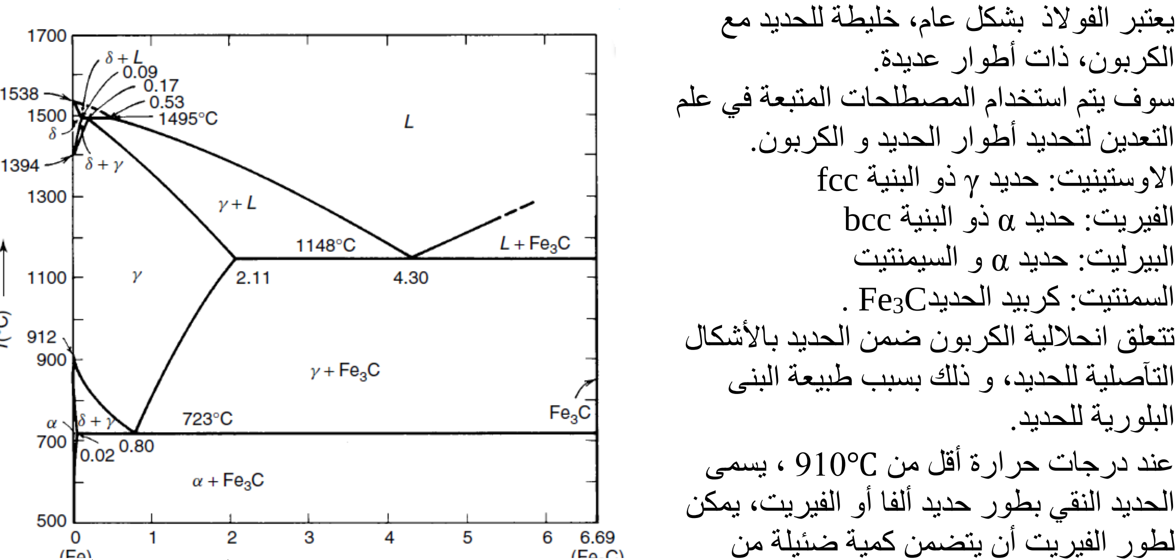
$$F=C-P+1=0$$

هناك العديد من مخططات التوازن النظرية لجمل ثنائية المكون، تدرس العديد من التحولات الطورية، حيث هناك إمكانية لحدوث تحولات أخرى في مخططات التوازن، فمثلا يحدث هذا التحول عندما تتواجد ثلاثة أطوار في حالة التوازن أيضا حيث يتفاعل السائل مع البلورات الاولية التي انفصلت لتوها منه معطيا بلورات من نوع جديد، و يحدث هذا التفاعل عند درجة حرارة ثابتة و يسمى بتفاعل البيريتكتيك Peritectic Reaction، و يمكن أثناء تبريد المعدن الصلب أن ينفصل لطورين جديدين و يسمى هذا التفاعل بالتفاعل الاوتكتوئيدي Eutectodic Reaction، و يكون المزيج الاوتكتوئيدي دقيقا جدا كالمزيج الاوتكتيكي، و يبدو تحت المجهر مماثلا ببنيته للمزيج الاوتكتيكي لدرجة أنه من الصعب التفريق بينهما.

Name of Reaction	Equation	Phase Diagram Characteristic
Monotectic	$L_I \xrightarrow{\text{cooling}} \alpha + L_{II}$	α, L_I, L_{II}
Monotectoid	$\alpha_1 \xrightarrow{\text{cooling}} \alpha_2 + \beta$	α_2, α_1, β
Eutectic	$L \xrightarrow{\text{cooling}} \alpha + \beta$	α, L, β
Eutectoid	$\alpha \xrightarrow{\text{cooling}} \beta + \gamma$	β, α, γ
Syntectic	$L_I + L_{II} \xrightarrow{\text{cooling}} \alpha$	L_I, α, L_{II}
Peritectic	$\alpha + L \xrightarrow{\text{cooling}} \beta$	α, β, L
Peritectoid	$\alpha + \beta \xrightarrow{\text{cooling}} \gamma$	α, γ, β

تشير الرموز γ, α, β إلى الأطوار الصلبة المتفاعلة أو المتشكلة، بينما يشير الرمز L إلى الأطوار السائلة المتفاعلة أو المتشكلة

2.3-مخطط توازن فولاذ-كربون Iron Carbon Phase Diagram



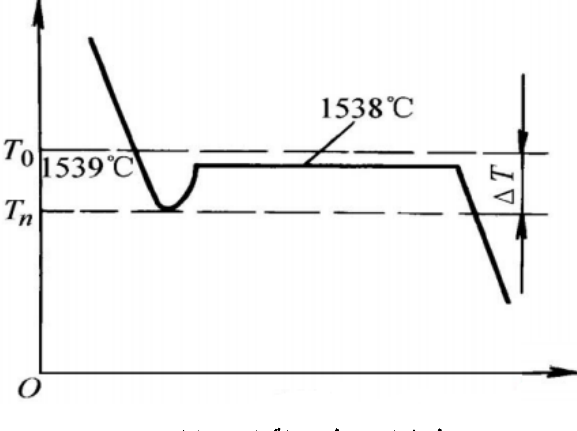
مخطط توازن حديد-كربون كتابع لنسبة الكربون المئوية

يعتبر الفولاذ بشكل عام، خليطة للحديد مع الكربون، ذات أطوار عديدة.
سوف يتم استخدام المصطلحات المتبعة في علم التعدين لتحديد أطوار الحديد و الكربون.
الاوستينيت: حديد γ ذو البنية fcc
الفيريت: حديد α ذو البنية bcc
البيرليت: حديد α و السيمنتيت
السمنتيت: كربيد الحديدFe_3C .
تتعلق انحلالية الكربون ضمن الحديد بالأشكال التآصلية للحديد، و ذلك بسبب طبيعة البنى البلورية للحديد.
عند درجات حرارة أقل من 910°C ، يسمى الحديد النقي بطور حديد ألفا أو الفيريت، يمكن لطور الفيريت أن يتضمن كمية ضئيلة من الكربون لا تتجاوز 0.02% وزنيا، مما يعطي محلولا صلبا ببنية bcc. تحتوي بنية bcc على فرجات في خليتها العنصرية صغيرة لدرجة أقل من أن تتوضع ضمنها ذرة كربون.
عند درجة حرارة 727°C يوجد الحديد في الحالة الصلبة ببنية بلورية تدعى الاوستينيت، أو حديد غاما، التي تتمثل بمحلول صلب ببنية fcc. لا يتميز الاوستينيت بمقدرته على التشوه فحسب، بل بمقدرته على امتصاص الكربون، حيث تحوي الشبكة البلورية fcc على فتحات كبيرة لدرجة تكفي لكي تستطيع ذرات الكربون صغيرة الحجم بأن تشغلها، مما بينتج محلولا صلبا خلاليا.
السيمنتيت Fe_3C مركب غير مستقر أو ذو استقرار قلق، إذ يمكن أن يتفكك في بعض الظروف ليشكل الفيريت (حديد ألفا) و الغرافيت.
يتواجد في خلية السيمنتيت 12 ذرة حديد و 4 ذرات كربون. تكون النسبة مابين الحديد و الكربون 1/3 و هي ثابتة لا تتغير. يحتوي السيمنتيت على كربيد الحديد بنسبة 6.69% و هي مادة قصفة و لها درجة قساوة 700 على مقياس برينل. عندما يتشكل الفولاذ بتركيب شبه اوتكتيكي عند الدرجة727 °C ، فإنه ينتج مزيجا صفائحيا بطورين للحديد و السيمنتيت يدعى البيرليت. يمكن وصف الفولاذ شبه الاوتكتيكي الناقص بأنه مزيج للفريت و البيرليت. بينما يوصف الفولاذ الشبه اوتكتيكي بأنه يحوي البنية البيرليتية، أما الفولاذ شبه الاوتكتيكي المفرط، فهو مزيج من البيرليت و السيمنتيت. يمكن تمييز و كشف هذه البنى باستخدام المجهر.
تزيد مقدرة الاوستينيت على إذابة الكربون بمئة مرة تقريبا قدرة الفيريت، لكن الاوستينيت غير موجود عند درجة حرارة الغرفة، تحت شروط التوازن و التي يكون مستقرا عندها الفيريت.
صفات السبيكة حديد-كربيد الحديد
الفريت مادة لينة نسبيا، أما السيمنتيت فهش و قاس. يؤدي اجتماع هذين الطورين لتشكل اوتكتوئيد (بيرليت) لسبيكة ذات مقاومة للشد أكبر من تلك لكل الطورين على حدة. تزداد مقاومة الشد و قساوة برينل للسبائك بازدياد نسبة الكربون حتى 0.83% و تنقص الليونة (قابلية التشكيل) بازدياد نسبة الكربون، و عندما تتجاوز نسبة الكربون الجزء الاوتكتوئيدي، يصبح تزايد مقاومة الشد صغيرا نسبيا بينما تستمر قساوة برينل بالازدياد بسبب زيادة نسبة السيمنتيت القاسي، و عندما تزداد نسبة الكربون حتى مابعد 1.7% تنقص مقاومة الشد تدريجيا.

4-التنوية و النمو Nucleation and Growth

1.4-فرط التبريد Supercooling

نظريا، يبدأ التبلور عند درجة الحرارة التوازنية صلب-سائل، لكن كقاعدة تجريبية، لا يبدأ تحول السائل المبرد إلى الحالة الصلبة عند درجة التجمد دوما. فإذا لم يحو السائل جسيمات صلبة دقيقة (من نفس المادة أو شوائب) تكون كمراكز تبلور، فسوف يتعرض السائل لحالة تحت التبريد، و لا يبدأ ظهور البلورات إلا في درجة حرارة أخفض من درجة التجمد، و هي عادة تسمى بحالة لاتوازنية.



فرط التبريد في حالة الحديد النقي

يساوي مقدار فرط التبريد عادة الفرق مابين درجتي حرارة التصلب النظرية (درجة الحرارة التوازنية) و الحقيقية للمعدن. فمثلا إذا علمنا أن درجة حرارة التبلور النظرية للانتموان Sb هي 631℃و لزمنا حتى يبدأ مصهور الانتموان النقي بالتبلور أن نبرده حتى درجة الحرارة 590℃ ووجدنا أنه عند هذه الدرجة من الحرارة يتبلور المصهور بأكمله، فيحدد مقدار فرط التبريد بالفرق: $\Delta T = 631℃ - 590℃ = 41\ ℃$حيث يعتبر هذا المقدار القوة المحركة لعملية التبلور و يختلف من معدن لآخر، و يؤثر مقدار فرط التبريد على حركية و آلية تبلور المعدن بشكل كبير كما سيمر لاحقا.

2.4-تيرموديناميك عملية التبلور: Crystallisation Thermodynamics

-نشوء نوى التبلور:

كما مر سابقا، تتميز الذرات/ الجزيئات ضمن الطور السائل بقدرة أعلى على الحركة من الطور الصلب، و مقدار تقييد حركة الجزيئات متعلق بطاقة جيبس، فحتى تنتقل الذرات من الطور السائل للطور الصلب عليها أن تخسر طاقة لتنتظم ضمن أشكال بلورية، أي عليها أن تخسر حرارة على حساب تشكيل الروابط فيما بينها.

عند درجة حرارة التوازن (درجة الانصهار أو درجة التصلب T_m) مابين الطور الصلب و السائل، تجري عملية التبلور بشكل عكوس، حيث تكون طاقتي جيبس للطورين متساويتين:

$$-\Delta G_f = -G_s - G_l = 0$$

G_s طاقة جيبس للطور الصلب، G_l طاقة جيبس للطور السائل، ΔG_fطاقة جيبس للتشكل (طاقة الانصهار)

فإذا كانت درجة الحرارة أعلى من T_m، يصبح السائل هو الطور الأكثر استقرارا من الطور الصلب و يكون المقدار G_s-G_l موجبا. و عندما يعاني السائل من فرط التبريد دون T_m يكون المقدار G_s-G_lسالبا و تصبح عملية التصلب تلقائية. فإذا كان ذلك هو التغير الوحيد للطاقة الحرة فليس هناك ما يعيق عملية نشوء نوى التبلور حال بلوغ T_m أو درجة أخفض منها.

لكن أثناء التبلور يحدث تزايد في الطاقة الحرة ينجم عن تشكل السطح الفاصل الجديد مابين السائل و الصلب هو الطاقة الحرة السطحية.

و بما أن G_l هي الطاقة الحرة لكل مول من المعدن السائل فإن الطاقة الحرة لواحدة الحجم هي $\frac{\varrho_L}{M} G_L$

حيث ϱ_L كثافة الطور السائل، M الكتلة المولية للمعدن، و بشكل مشابه فإن الطاقة الحرة لكل واحدة حجم من الطور الصلب هي $\frac{\varrho_S}{M} G_S$. فإذا افترضنا بأن ذرات المعدن ترتب نفسها لتشكل بنية بلورية شكلها كروي بنصف قطر r، فإن تغير الطاقة الحرة التي ترافق نشوء نوى التبلور هي:

$$\Delta G_N = \left(\frac{\rho_S}{M} G_S - \frac{\rho_L}{M} G_L\right) . \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma$$

γ هي الطاقة الحرة السطحية في واحدة السطح من الحد الفاصل بين الطور الصلب الجديد، و كلا من $4\pi r^2$،$\frac{4}{3}\pi r^3$ هما سطح البلورة و حجمها .

و بتسمية تغير الطاقة الحرة التي ترافق تشكل هذا الطور الجديد بتغير الطاقة الحرة الحجمية ΔG_V

$$\Delta G_N = \Delta G_V . \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma (*)$$

و بما أن

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V$$

$$\Delta S_V = \frac{L_{v,f}}{T_m} \text{ و}$$

فإذا كانت T هي درجة الحرارة التي ينشأ عندها الجنين البلوري و ΔT=Tm-T هي درجة حرارة فرط التبريد ، تصبح العلاقة السابقة:

$$\Delta G_v = -\frac{\Delta T\ L_{f,v}}{T_m}$$

و بالتعويض في العلاقة (*)

$$\Delta G_N = -\frac{\Delta T\ L_{f,v}}{T_m}\frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma$$

و بمفاضلة هذه العلاقة بدلالة r، مفترضين عدم تبعية كل من ΔG_N و γ لـr ، نجد:

$$\frac{\partial(\Delta G_N)}{\partial r} = -\frac{\Delta T\ L_{f,v}}{T_m}\ 4\pi r^2 + 8\pi r\gamma$$

و تبلغ ΔG_N نهايتها العظمى عندما

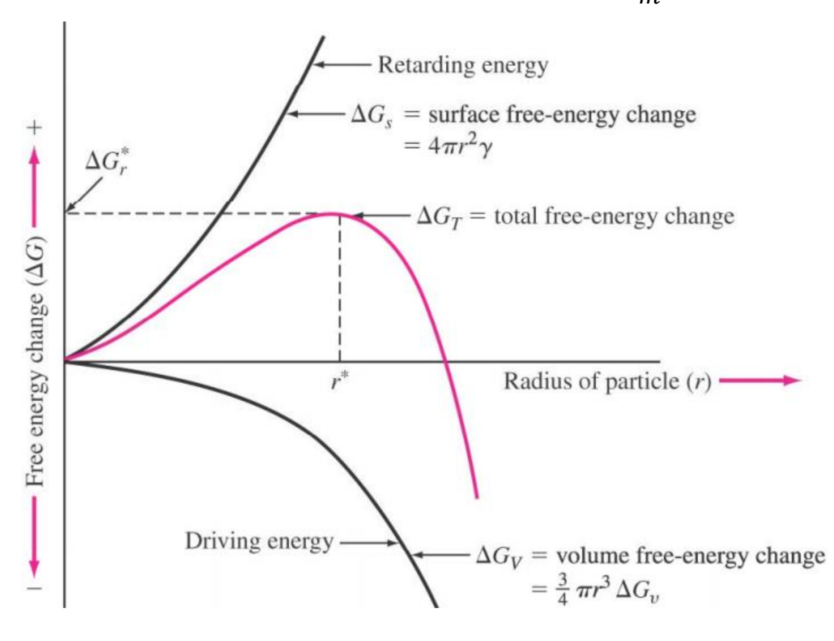
$$\frac{\Delta T\ L_{f,v}}{T_m} 4\pi r^2 + 8\pi r.\gamma = 0$$

بالتالي نستنتج نصف القطر الحدي:

$$r_c = \frac{2\gamma T_m}{\Delta T L_{f,v}}$$

و منها نستنتج:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi T_m^2 \gamma^3}{3\Delta H_m^2 \Delta T^2}$$



و هي الطاقة الحرة (العمل) الواجب بذلها لتشكيل النواة.
و لتصبح عملية نشوء نوى التبلور، يجب أن تكون ΔG_N سالبة، و يمكن عندئذ افتراض قيمة حرجة لنصف قطر الجنين الكروي r تصل عنده ΔG_N إلى نهايتها العظمى.
فإذا تشكل الجنين بنصف قطر أعلى من r_c يصبح تغير الطاقة الحرة الحجمية أكثر أهمية من الطاقة الحرة السطحية، و يمكن للجنين أن يوجد كنواة تبلور تنمو بتشكل كميات أكبر من الطور الصلب.

و عند تشكل نوى بنصف قطر أصغر من r، تسود الطاقة الحرة السطحية في عبارة ΔG_N و يتفوق تزايد الطاقة الحرة الناتج عن تشكل السطح الفاصل بين الطور الصلب و السائل على تناقصها بسبب تشكل نوى المعدن الصلب، و لذلك لا تنمو نوى التبلور في هذه الحالة و إنما تنحل في المعدن.
و يمكن ايضاح هذه المناقشة بالشكل التالي الذي يبين تزايد أهمية ΔG_N في نشوء نوى التبلور بازدياد نصف قطر نواة التبلور. و يمكن من العلاقة الأخيرة ملاحظة أن r^* تتوقف على درجة فوق التبريد ΔT فهو يتناسب عكسا معها.
فبازدياد ΔT ينقص r^* و يزداد الاحتمال الاحصائي لتشكل الجنين البلوري ذو نصف القطر r^* و تزداد بالتالي سرعة نشوء نوى التبلور.
و لا ينقص r^* وحده بازدياد درجة فرط التبريد و إنما تنقص ΔG_N^* أيضا مؤدية لتزايد سرعة نشوء نوى التبلور.
و بتناقص قيمة فرط التبريد ΔTحتى تصل للصفر، تصل الجملة لوضع التوازن، و يصبح لـ rc قيمة لانهائية و تكون سرعة نشوء نوى التبلور مساوية الصفر. و بذلك يتضح سبب فوق التبريد عند تصلب المعدن حيث تنخفض درجة حرارة الجملة بالتبريد لما دون Tm حتى يبدأ نشوء نوى التبلور، ثم ترتفع درجة الحرارة حتى Tm بفعل الحرارة الكامنة للانصهار التي يحررها المعدن السائل. و بازدياد سرعة التبريد تزداد درجة فرط التبريد و تقل بالتالي أبعاد حبيبات المعدن المتصلب.
مثال: تبلور النيكل
يملك النيكل قيمة لفرط التبريد $\Delta T=319\ C$، عدد نوى التبلور $n^*=10^6\ nuclei/m^3$، الطاقة السطحية $\gamma=0.255\ J/m^2$، الحرارة الكامنة للانصهار $L=-2.53*10^9 J/m^3$، نقوم بحساب نصف قطر نوى التبلور r^* من أجل عدة قيم لفرط التبريد:

مقدار فرط التبريد (K) Δ**T**	**350**	**319**	**290**
الحاجز الطاقي (J) ΔG^*	$0.75*10^{-18}$	$0.903*10^{-18}$	$1.09*10^{-18}$
نصف قطر نوى التبلور ıım) r^*	0.838	0.919	1.01
عدد نوى التبلور n^*	$4.5*10^9$		*31*

تنمو البلورات ذات البنية المكعبة في جهة توافق المستويات البلورية في الاتجاهات المتعامدة الثلاث. يؤدي هذا النمو المفضل لنموذج هيكلي للتطور يسمى البنية الغصنية *dendrite*، فكما مر سابقا، يختلف نمو البلورة المعدنية في لحظة معينة من اتجاه لآخر داخل السائل، فمن الملاحظ أن البلورة تبدأ بالنمو عادة على شكل إبرة و تكون الحرارة المنطلقة من هذه الإبرة تزيد من درجة حرارة المعدن المنصهر المحيط بها فتصبح سرعة التبلور حولها مساوية للصفر.

3.4-نمو نوى التبلور
عندما يبرد معدن نقي بسرعة لدرجة حرارة توافق نقطة انصهاره أو مادونها، تظهر مراكز التبلور المكونة من الشبكات الفراغية. و تنمو هذه الشبكات بتجمع عدد أكبر من الشبكات حول كل مركز. و يستمر هذا النمو على حساب السائل. و تمتد البنى الشبكية في اتجاهات محاور الشبكة حتى توقفها ملامسة الحبيبات النامية المجاورة أو جدران الوعاء الحاوي للسائل.
و تتكون البنى الناتجة من حبيبات غير منتظمة الشكل، يتأثر حجمها و ترتيبها بسرعة التبريد. و تمثل كل واحدة من هذه الحبيبات بلورة أحادية مستقلة لم يتح لها أن تطور التناظر الخارجي النظامي بسبب تدخل الحبيبات الأخرى أو جدران الوعاء.
1.3.4-سرعة نشوء نوى التبلور
تتعلق سرعة التصلب و كذلك بنية المعدن، على
-سرعة نشوء نوى التبلور (عدد مراكز التبلور في واحدة الزمن وواحدة الحجم)
العلاقة المستخدمة لقياس سرعة تشكل نوى التبلور هي:

$$j = j_0\, e^{-\frac{\Delta G^*}{KT}}$$

حيث j سرعة تشكل النوى، j_0 سرعة تشكل النوى عند الدرجة صفر، ΔG^*الطاقة الحرة لعملية تنشيط انتشار مكونات المادة باتجاه حدود الأطوار، K ثابت بولتزمان

بين *Tamman* في تجارب أجريت على الصهارات، العلاقة مابين فرط التبريد و سرعة تشكل نوى التبلور j ، التي تصل لقيمة أعظمية، ثم تتناقص. و يمكن تعليل هذا التصرف بأن فرط التبريد يؤدي إلى تناقص كمية العمل اللازم لتشكيل النوى ΔG^* و من ثم ازدياد في سرعة تشكلها jفي البداية، لكن مع ازدياد التبريد تزداد لزوجة الوسط، و يتناقص نشاط انتشار الجسيمات، مما يؤدي إلى تناقص سرعة تشكل النوى البلورية. و على ذلك فإن الزيادة المفرطة في التبريد عند إجراء عملية إنماء البلورات، تؤدي إلى ازدياد كبير في عدد النوى البلورية المتشكلة.

-سرعة نمو البلورة (السرعة الخطية لنمو البلورة) *Crystal Growth Rate*

تعرف سرعة نمو البلورة بعدة تعاريف:

1-ازدياد حجم البلورة في واحدة الزمن$\partial V/\partial t\ (cm^3/sec)$ أو كتلتها $\partial M/\partial t\ (g/sec)$

2-كمية المادة المتوضعة على وجه معين من وجوه البلورة في واحدة الزمن

3-مسافة انزياح وجه، مقيسة على منحى عمودي عليه في واحدة الزمن$\partial s/\partial t$ (cm/s) و هي سرعة النمو الخطية التي ترتبط مع $\partial M/\partial t$ بالعلاقة: $\frac{\partial M}{\partial t} = F\rho \frac{\partial s}{\partial t}$ (Fثابت يتعلق بمساحة الوجه، ϱ كثافة الوسط).

علما بأن كلا من مقدار هاتين القيمتين يتعلق بمنحى نمو البلورة، أي اختلاف السرعات باختلاف قرينة الوجه (*hkl*).

فبازدياد عدد مراكز التبلور و ازدياد سرعة النمو تزداد سرعة التصلب.

و كما مر سابقا فإن المعدن لا يتصلب عند درجة الحرارة التوازنية لكون سرعة نشوء نوى التبلور و سرعة نموها تساوي الصفر.

و تزداد هذه السرعة بزيادة درجة فوق التبريد و تصل لنهاية عظمى عند درجة حرارة محددة ثم تهبط ثانية. يمكن إيضاح تبعية كل من سرعة نشوء نوى التبلور و سرعة نموها لدرجة الحرارة باجراء المناقشة التالية:

-بازدياد درجة فرط التبريد يزداد الفرق في الطاقة الحرة بين السائل و الصلب فتزداد بالتالي سرعة التصلب. و من ناحية أخرى فإن نشوء النوى و نموها يقتضي حركة انتشارية للذرات في المعدن السائل. و لذلك فإن درجات فوق التبريد العالية تعيق عملية نشوء النوى و نموها بسبب انخفاض سرعة الانتشار. و عند درجات حرارة منخفضة جدا (درجة عالية لفوق التبريد) تكون الحركة الانتشارية ضعيفة الى حد يصبح الفرق الكبير في الطاقة الحرة (بين الصلب و السائل) عنده غير كاف لتشكل نوى التبلور و نموها اللاحق. و يؤدي التصلب في مثل هذه الحالة إلى بنية لابلوية (كما سيمر لاحقا).

هناك عدد

يكون للنقل الحراري و ليس الانتشار، الأثر الأكبر على السرعة الخطية لنمو البلورة، و المحددة بالعلاقة:

$$U = \lambda_{cr}\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{cr} - \lambda_L\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_L \Delta H.\rho_{cr}$$

حيث كلا من $\lambda_{cr}\lambda_L$ الناقلية الحرارية في البلورة و الصهارة على الترتيب، $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{cr}\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_L$ هما التدرج الحراري في البلورة و الصهارة على الترتيب، ΔH انتالبية التبلور، ρ_{cr} كثافة البلورة.

بالإضافة إلى ذلك تتعلق سرعة التبلور بلزوجة الطور السائل، حيث تعطى علاقة سرعة التبلور باللزوجة:

$$v = \frac{L\Delta T}{3\pi a^2 \mu T_m}$$

L الحرارة الكامنة للانصهار، a المسافة التي تقطعها الجزيئات خلال التبلور، μ لزوجة المصهور.

يلاحظ العلاقة العكسية مابين سرعة التبلور و لزوجة المحلول فمن أجل المواد التي تكون لزوجتها منخفضة جدا فوق درجة انصهارها يكون لها معدل تبلور عال.

و كون اللزوجة ترتفع بشكل أسي مع انخفاض درجة الحرارة وفق العلاقة:

$$\mu = Ae^{\frac{B}{TS}} \quad (4)$$

S الانتروبي، A,B ثوابت

4.4-آلية التبلور Crystallization Mechanism

تتم عملية التبلور في مرحلتين أساسيتين، الاولى هي تشكل بلورات صغيرة جدا و ناعمة تسمى عادة ببذور التبلور (مراكز التبلور)، و الثانية هي نمو هذه البذور و تحولها لبلورات.

يتضح من الشكل__ ص 105

1-تعني استمرار عملية التبلور أن عدد البلورات المتشكلة يزداد مع بعضها و يستمر بالنمو حتى تأتي اللحظة التي يحدث فيها التقاء البلورات المتنامية مع بعضها، عندها تبدأ هذه البلورات بإعاقة نمو بعضها لبعض و يتباطىء بالتالي نموها، و يساعد على ذلك كمية السائل (الذي تتشكل منه البلورات) تصبح قليلة.

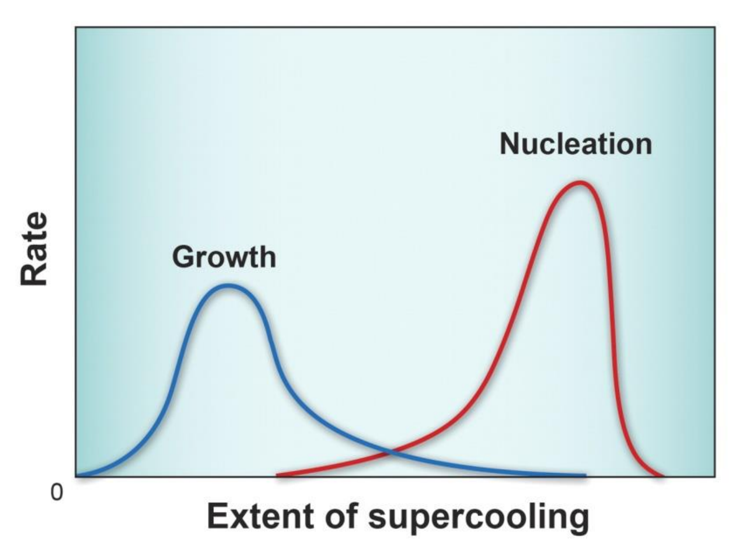
2-تتمتع البلورة المعدنية بشكل منتظم مادامت محاطة بالسائل، و لكن عندما يتم التقاء البلورات ببعضها بعضا، عندها يتوقف نمو البلورة باتجاه أو أكثر بينما يستمر في الاتجاهات الأخرى، و لهذا تصبح السطوح الفاصلة بين البلورات ذات أشكال فوضوية غير منتظمة.

تتحدد عملية التبلور بالواحدتين التاليتين:

1-سرعة تشكل نوى التبلور *nucleation rate* و تسمى عادة بقابلية التبلور و هي عدد البذور المتشكلة في واحدة الحجم

بذرة/مم^3.ثانية

2-سرعة نمو البلورات *growth rate* و تسمى عادة سرعة التبلور و هي سرعة ازدياد أبعاد البلورة في واحدة الزمن (مم/ثانية)



شكل * معدل نمو البلورات و معدل التبلور كتابعان لفرط التبريد

لقد تبين أن كلا من قابلية التبلور و سرعة التبلور تتعلقان بمقدار فرط التبريد ΔT، و يبين الشكل * أنه عندما يكون $\Delta T=0$ (درجة الحرارة التوازنية) فإن كلا من قابلية التبلور و سرعة التبلور تساويان الصفر و هذا يعني أن التبلور لن يحدث . و بازدياد فرط التبريد أي انخفاض درجة حرارة المصهور عن درجة الحرارة التوازنية، تزداد قيم كل من قابلية التبلور و سرعة التبلور لتصل إلى قيمة عظمى ثم تبدأ بالانخفاض لتصل إلى الصفر عندما تكون قيمة فرط التبريد كبيرة جدا.

إن ازدياد كل من قابلية التبلور و سرعة التبلور من أجل مقادير فرط تبريد قليلة، يعني أنه بالقرب من درجة حرارة التوازن T_m تكون حركة السائل كبيرة و السبب أن التبلور يتسارع بازدياد مقادير فرط التبريد راجع إلى ازدياد الفارق بين قيم الطاقة الحرة لكل من السائل و الصلب.

و أما انخفاض قيم كل من قابلية التبلور و سرعة التبلور من أجل مقادير فرط تبريد كبيرة فيعود إلى أن حركة الذرات تنخفض عند درجات الحرارة التي تكون أقل بكثير من T_m و بالتالي تنخفض قيمة الطاقة الحرة للجملة، بمعنى آخر تصبح حركة الذرات غير كافية لكي يتم انتقالها من الوضع الفوضوي في السائل إلى الوضع المنتظم في عقد الهياكل الشبكية، و هي أحد أسباب تشكل البنى الزجاجية كالزجاج السيليكاتي و المعادن الزجاجية.

المعدن	درجة حرارة الانصهار °C	الحرارة الكامنة للانصهار J/cm^3	الطاقة السطحية J/cm^2	مقدار فرط التبريد ΔT(°C)
الرصاص**Pb**	327	280	$33.3*10^{-7}$	80
الألمنيوم **Al**	660	1066	$93*10^{-7}$	130
الفضة**Ag**	1235	1826	$126*10^{-7}$	227
النحاس**Cu**	1356	1826	$177*10^{-7}$	236
النيكل**Ni**	1453	2660	$255*10^{-7}$	319
الحديد **Fe**	1535	2098	$204*10^{-7}$	295
البلاتين **Pt**	1772	2160	$240*10^{-7}$	332

5.4-تكنولوجيا التنوية: Nucleation Technology

هناك العديد من طرق تنوية البلورات أهمها:

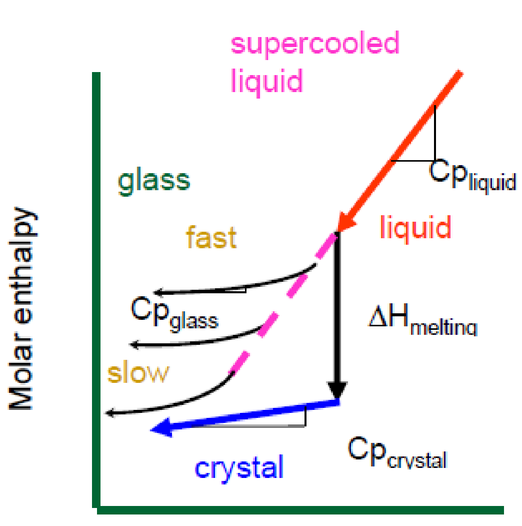
1-بدءا من مصهورمواد معينة، و من ثم تبريدها بمعدل معين، منها طريقة بريدجمان-شتوكبارغر، طريقة ناكن-كيروبولوس، و طريقة شوخارلسكي لتنمية البلورات الأحادية

2-بدءا من مركبات غازية مثل طريقة توضع الأبخرة الكيميائية Chemical Vapor Deposition، وهي مخصصة لتشكيل بلورات متعددة الأشكال polymorphous، أو إنماء بلورات تتفكك أو تتغير خصائصها عند انحلالها أو انصهارها، بعض الأملاح مثل فلوريدات المعادن القلوية و القلوية الترابية، بلورات بعض المعادن مثل الزنك و الكادميوم، بعض البلورات العضوية كالانتراسين.

3-باستخدام طرق اصطناع كيميائية من المحلول و هي المستخدمة لتشكيل البلورات النانوية.

6.4-التحولات الطورية من الدرجة الثانية 2^{nd} Order Phase Transitions

درست جميع التحولات السابقة من أجل الحصول على مواد بلورية بدرجة عالية، و قد رأينا كيف أن هذه التحولات ترافقها انتشار/امتصاص كمية محددة من الحرارة و التي تعتبر كمؤشر للفرق الطاقي مابين الأطوار، حيث يحدث انقطاع في المتغيرات التيرموديناميكية لكل طور، و سميت بالتحولات الطورية من الدرجة الاولى.



لكن هناك نوع آخر من الانتقالات الطورية، يحدث عند تغيير درجة حرارتها تغيرا مستمرا لخواصها، مثل الخواص المغناطيسية أو الكهربائية، و يكون الفرق في السعات الحرارية غير منقطع و الانتالبية و الانتروبية.

يمكن دراسة التحولات الطورية من الدرجة الثانية ضمن اتجاهين:

1-كما سبق، عندما يكون عندها معدل التبريد سريعا بحيث لا تستطيع الذرات أن تتوضع في مراكز استقرارها، و مما يزيد من توجيه التحول نحو الطور الغير متبلور هو ارتفاع لزوجة الوسط (أكبر من 10^{15} بواز في حالة الزجاج السيليكاتي)كما تشير العلاقة 4، أي أن الزمن اللازم لحدوث التبلور كبير جدا مقارنة مع زمن التحول، مما يخلق طورا متوازن بشكل غير مستقر عند درجات الحرارة العادية و يدعى بالطور الزجاجي أو عديم الشكل glassy/amorphous phase، و يكون الشكل المرجعي لهذا الطور هو بنية الزجاج السيليكاتي، علما أنه

يوجد العديد من المواد الطبيعية و الصنعية التي تتواجد بهذا الشكل، مثل معظم البوليميرات الصنعية، المعادن الزجاجية.
توصف الحالة الزجاجية للمادة بأنها حالة غير مستقرة في الشروط المعيارية، أي أن الزمن الاسترخاء اللازم لعودتها للحالة المستقرة كبير جدا مقارنة بزمن استرخاء الاهتزازات. كون الاسترخاء ينطوي على خطوة تنشيط، يرتفع زمن الاسترخاء بشكل كبير مع درجة الحرارة، لذا فيمكن ملاحظة الحالة الزجاجية عند درجات الحرارة المنخفضة.
ما يميز هذه المواد هو وجود درجة حرارة يحدث عندها انتقال طوري، لكنها على عكس درجة الانصهار، لا تحدث بشكل مفاجيء إنما هي آخر نقطة تتحول عندها المناطق اللابلورية طوريا، و تسمى بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي Glassy Phase Transition T_g.
2-التغيرات المغناطيسية و الكهربائية أثناء التبريد و هي تتعلق بظاهرة الناقلية الفائقة للعديد من المعادن و خلائطه، و ظاهرة السيولة الفائقة للهليوم، و التي أسهم الفيزيائي الروسي الكبير ليف لاندو Lev Landau في تفسيرها.

7.4-تيرموديناميك التحولات الطورية من الدرجة الثانية

سوف نعتبر أن المصهور مفرط التبريد و الزجاج الصلب ضمن حالات شبه مستقرة Metastable states، حيث تكون منفصلة بشكل كبير عن الحالات الزجاجية الموازية لها بحواجز طاقية كبيرة.
على ضوء ذلك يمكننا افتراض أنه يمكن تطبيق التوازن التيرموديناميكي على هذا النوع من الحالات الشبه مستقرة.
يمكن تمثيل تغير طاقة جيبس للجملة أيضا بالمعادلة التالية:

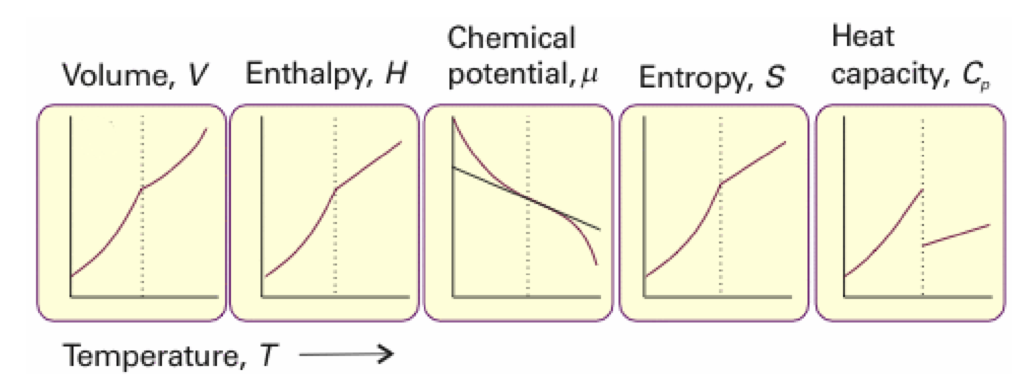
$$dG = -SdT + VdP$$

بالاشتقاق مرتين نجد:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T} \rightarrow \; C_p = -T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$
$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \frac{\partial V}{\partial P} = -V\beta \rightarrow \beta = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$$
$$\frac{\partial G^2}{\partial P \partial T} = -\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial T} = V\alpha \rightarrow \; \alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial G^2}{\partial P \partial T}$$

في التحولات الطورية من الدرجة الاولى، يلاحظ انقطاع في المشتقات الاولى لمقادير طاقة جيبس (الحجم و الانتروبي) لكنها تبقى مستمرة في التحولات من الدرجة الثانية.
من هنا يمكن ملاحظة أن مقادير المشتقات الجزئية من الدرجة الثانية (السعة الحراريةCp، معامل الانضغاط α، معامل التمدد β) تتعلق بالتحولات الغير منقطعة أو التحولات الطورية من الدرجة الثانية.
لن نستفيض في تفاصيل هذه التحولات كونها تخضع للعديد من الدراسات الرياضية، لكن يمكننا أن نضع تصورا عاما عن مدى صعوبة دراسة هذه التحولات من الجملة التالية:

"The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of the glass and the glass transition."
[P. W. Anderson, SCIENCE 267 (1995) pp. 1615-1616.]



مخططات عامة تمثل التحولات الطورية من الدرجة الثانية و يلاحظ وجود نقاط انعطاف بدلا من انقطاع تام عند درجة حرارة التحول الطوري

8.4-مفهوم الاطوار في البوليميرات Phases in Polymers

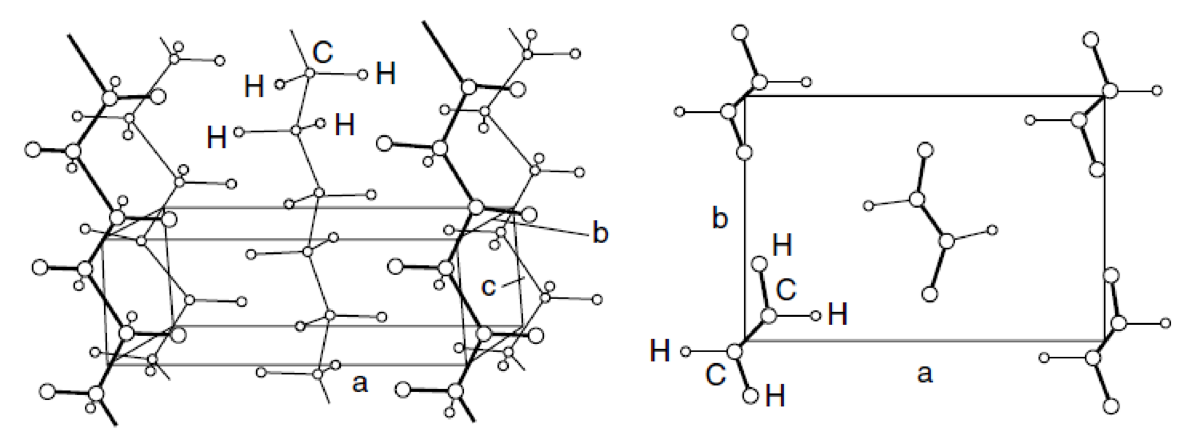
كون معظم البوليميرات تخضع لتحول طوري من الدرجة الثانية، لذا فكان من الضروري التحدث عنها:
إذا اختصرنا مفهوم تبلور المعدن بأنه انتظام الذرات أو الجزيئات بأحد الأشكال البلورية، فهو يعتبر بسيطا أمام مفهوم التبلور في البوليميرات، كونه يتم التعامل مع جزيئات كيميائية ضخمة و هي السلاسل البوليميرية، و التي يمكن أن تتخذ وضعيات عديدة في حالتها الصلبة، فبالإضافة إلى المعالجات الحرارية و الميكانيكية التي تخضع لها البوليميرات، يؤخذ بالحسبان هندسة الجزيئات، توضعاتها في الفراغ، و طبيعة القوى الثانوية التي تشكلها مع السلاسل المجاورة.
بأخذ البولي ايتيلين PE كنموذج لدراسة مفهوم التبلور، و ذلك بدراسة كيفية توضع السلاسل: ممتدة extenedأو منطويةfolded .
عندما تكون السلاسل ممتدة قدر الامكان، يمكن اعتبارها متبلورة، تلاحظ هذه الظاهرة في بوليميرات عديدة مثل البولي ايتيلين PE، بولي فينيل كلوريد PVC، و بولي 1,2-بوتاديين poly(1,2-butadiene)، معظم البولي آميدات، و السللوز. يكون لهذه السلاسل تشكيلا مفضلا تيرموديناميكيا و و المسمى بالبنية المستوي المتعرج planar zigzag structure، و التي تملك أخفض طاقة لقسم معزول من السلسلة و لذلك فهي مرتبة ضمن شكل منتظم، كبنى السينديوتاكتيك syndiotactic
يتم قياس درجة تبلور البوليمير على أساس اختلاف الكثافة بين الأطوار، حيث يملك الطور المتبلور كثافة أعلى من الطور الغير متبلور، و ذلك بحسب القانون:

$$crystallinity\% = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_c)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

ρ_aكثافة الطور عديم الشكل، ρ_s كثافةالمناطق شبه بلورية،ρ_cكثافة الطور البلوري

بشكل عام تعتبر البوليميرات متبلورة جزئيا. تتراوح درجة تبلور البوليميرات من 0% للبوليميرات الغير قابلة للتبلور مثل المطاطيات، بعدها البوليميرات ذات التبلور الوسطي كدرجة 20% ل PVC الغير موجه، 50% للـ PE المتفرع، 70%ل PP ذو التشكيل الايزوتاكتيك، و 100% تقريبا لـ PTFE و الـ PE الخطي. في هذا السياق يفضل تسمية البوليميرات المتبلورة بشبه بلورية semicrystalline و ذلك كتسمية عامة.
كما هي الحال في المركبات المعدنية و السيراميكية، تملك المناطق البلورية في البوليميرات، عدة أشكال بلورية.
مثلا: تكون البنية البلورية الأكثر استقرارا للبولي إتيلين هي orthorhombic، بتغيير الحرارة يملك بنية أحادي الميل الغير مستقر، و بنية orthohexagonal عالي ضغط.





على اليسار: خلية الواحدة في المناطق البلورية للبولي إتيلين هي orthorhombic، على اليمين: مسقط شكل واحدة الخلية موازية لمحور السلسلة

بسبب تداخل الأطوار البلورية و عديمة الشكل ضمن البوليميرات، يحدث انتقالين حرارين عند تسخين/تبريد البوليميرات، و هي درجة الانتقال الزجاجي، و درجة الانصهار، يمكن للبوليميرات عالية التبلور أن تمر فقط بدرجة الانصهار، أو البوليميرات عديمة الانتظام أن تمر فقط بدرجة الانتقال الزجاجي، لكن غالبية البوليميرات تمر ضمن هاتين النقطتين.

5-تطبيقات تحولات الاطوار Applications Of Phase Transitions

A-المعالجات الحرارية للخلائط المعدنية

1-التحولات ضمن شروط التوازن

-التسقية Quenching

تعرف أول اجرائية حرارية بالتسقية، تحدث إجرائيات التسقية في المادة تبدلا تطورية تنجم عنها بنية ذرية مستقرة أعيد تنظيمها مع حبيبات أقل تشوها. تكمن الخطوة الاولى في تسخين الفولاذ لدرجة حرارة أعلى من درجة حرارته الحرجة و ذلك لتشكيل الاوستينيت.

تقسم التسقية إلى عدة عمليات متعلقة ببعضها و التي يكون غرضها الإجمالي إنقاص القساوة، تنعيم البنية الحبيبية، إعادة قابلية السحب، إزالة الاجهادات الداخلية المتبقية عن بعض العمليات الأخرى، أو تحسين التشغيل.

تعتمد عملية الاسقاء على رفع درجة حرارة الفولاذ لدرجة حرارة معينة، ثم أبقائه عند هذه الدرجة للحصول على الاوستينيت أي حوالي 727°C، ثم القيام بتبريده بشكل بطيء. يتكون نتيجة ذلك فولاذ شبه اوتكتيكي، وذلك بتبديل الاوستينيت إلى بيرليت خشن و طري و خال من الاجهادات، و إلى فريت ناعم.

عند تطبيق التسقية لتحرير الاجهادات stress-relief annealing، تتم رفع درجة حرارة الفولاذ حتى 600°C وذلك لتحرير الاجهادات كنتيجة لعملية لحام أو تطريق أو صب و يترافق ذلك بعدم تغير في البنية الميكروئية للمعدن.

يستخدم الألمنيوم و سبائكه في الكثير من التطبيقات الصناعية نظرا لتمتعه بخواص فيزيائية و كيميائية جيدة. يكون الألمنيوم في حالته النقية طري و لين، و يتمتع بقساوة من رتبة 40 على مقياس برينل، و تعد مقاومة الألمنيوم للشد ضعيفة، إذ لا تزيد عن $90\ N/mm^2$ بعد تلدينه. لذلك فهو يستخدم على شكل سبائك في معظم التطبيقات الصناعية.

تستخدم المعالجات الحرارية على الألمنيوم و سبائكه بهدف رفع المقاومة الميكانيكية و زيادة قساوته.

وتتميز سبائك الألمنيوم بقابليتها لتغيير خواصها عند معالجتها حراريًا نظرًا لاختلاف ذوبانية العناصر في الألمنيوم مع اختلاف درجات الحرارة وقد اكتشف ظاهرة المعالجة الحرارية لسبائك الألمنيوم عالم الفلزات الألماني– الفريد ويلم 1906 – ، إذ لاحظ زيادة قساوة سبائك الألمنيوم -نحاس عند تبريدها فجاءة من الدرجة 500درجة مئوية إلى

درجة الحرارة العادية، وعرفت هذه السبائك باسم) ديورالومين(، أنتجت في عام 1910 م أول سبيكة عولجت بهذه الطريقة، وعند تسخين السبائك المبردة فجأة مرة أخرى إلى درجة حرارة 180 مئوية فإن ذلك يسرع من التقسية بالتزمين إضافة إلى الوصول إلى مقاومة أعلى، أطلق على هذه العملية اسم التصليد الاصطناعي بالتزمين (التصليد بالترسيب). وتحدث ظاهرة التصليد بالتزمين للسبائك المختلفة عامة ولسبائك الألمنيوم-نحاس بصفة خاصة، وما ينطبق على سبائك الألمنيوم – نحاس ينطبق على السبائك الأخرى.

2-التحولات ضمن شروط اللاتوازن Unequilibrium Transformations أو التحولات اللاانتشارية Diffusionless Transformations

عند حدوث تحول كيميائي ما، تخضع المواد الناتجة لتنافس حركي-تيرموديناميكي أثناء هذا التحول، غالبا ما يتعلق هذا التحول بزمن الحصول على النواتج، و الذي يمكن التلاعب به بتغيير درجة الحرارة أو الضغط، فعند الحصول على نواتج مستقرة تيرموديناميكيا عند درجة حرارة الغرفة، يكون زمن التحول كبيرا، بينما عند الحصول على نواتج غير مستقرة تيرموديناميكيا يكون الزمن قصيرا.

من الموا ذات البنى الغير مستقرة:

1-البنى المارتنسيتية

2-المواد المزاحة (تصنف أحيانا تحت البنى المارتنسيتية لكنها خاصة بالمركبات السراميكية)

3-المعادن الزجاجية

1-التحولات المارتنسيتية

كما مر سابقا، نحصل من خلال تبريد الاوستينيت تحت شروط التوازن، على مزيج متعدد الأطوار يعرف بالفولاذ الكربوني. تتشكل خلائط فولاذية من الفريت و البيرليت أو السمنتيت و البيرليت، اعتمادا على مقدار الكربون فيها، بخصائص مختلفة من ناحية القساوة و المقاومة. لكن هذاه التحولات محدودة، فمقاومة الفولاذ الفقير بالكربون (0.025%) تبلغ 44000 psi بينما تبلغ مقاومة الفولاذ شبه الاوتكتيكي (0.8% كربون) حوالي 112000 psi.

لذا من أجل الحصول على فولاذ ذو قيم مقاومة أكبر، الابتعاد عن شروط التوازن، خاصة خلال مرحلة تبريد الاوستينيت. يعرف هذا الابتعاد تحت شكل التبريد السريع بالاسقاء quenching. تعتمد درجة التبريد بشكل رئيسي على وسط الاسقاء، فيستخدم الماء أو الماء الملحي من أجل اسقاء عنيف، بينما يتم الحصول على معدلات تبريد أقل باستخدام الزيوت أو مغاطس الماء الملحي أو الهواء الساكن.

يعطي التبريد السريع للفولاذ (الاوستينيت ذو البنية fcc) طورا ذو استقرار قلق يدعى بالمارتنسيت martensite، يعرف بأنه محلول صلب خلالي و فائق الاشباع للكربون في الحديد ذو البنية bct (رباعي متمركز الحجم)، ينجم تحول المارتنسيت عن فعل قص ميكانيكي ثلاثي الأبعاد يقوم بتشويه البنية، فيزيد من القساوة و القصافة، و يسمى أيضا بالتحول اللاانتشاري، كون ذرات الحديد و الكربون لم يسمح لها زمن التحول بالعودة لمواضع توازنها عند التبريد لدرجة حرارة الغرفة.

c

a

a

= Fe atoms

= C atom sites

يتحول المارتنسيت عبر تغيير مقدار الكربون المنحل في المحلول الصلب وحيد الطور للحديد و الكربون (الاوستينيت).

التحول المارتنسيتي شائع في الخلائط المعدنية، بالاضافة للحديد يحدث في التيتانيوم، الليتيوم، النيكل، و ألمنيوم-نحاس.

لم تعد عملية الحصول على الطور المارتنسيتي مقتصرة على الفولاذ، حيث يمكن تعميمها على العديد من الخلائط المعدنية، كمثال عن الخلائط المعدنية المارتنسيتية هي خليطة النيتينول nitinol المكونة من النيكل و التيتانيوم (55% نيكل/45% تيتانيوم)،حيث تتميز هذه الخليطة بمقاومتها للتآكل مما يجعلها مادة جيدة للاستخدام لأدوات القطع.

2-التحولات الطورية الازاحية للمواد السيراميكية Displacive Transformations
تتميز بعض المواد السيراميكية بأنه عند حدوث تحول طوري تآصلي عند تغير درجة الحرارة، يرافقه تغير في الحجم.
فمن المعروف مثلا أن تحول الزيركونيا ZrO_2 من الرباعي إلى أحادي الميل (الأكثراستقرارا عند درجة حرارة الغرفة) $t \rightarrow m$ له القدرة على تقسية مصفوفة matrix المواد المركبة . سبب التقسية هو نتيجة تشكل حقل الاجهادات عند انتشار أطراف التشققات، مع الحصول على الشكل الرباعي شبه المستقر لجسيمات الزيركونيا نتيجة زيادة الحجم بمقدار 4.9% من درجات الحرارة العالية حتى درجة حرارة الغرفة، سوف تتشكل تشققات.
تعزى آلية تحول التشقق إلى طاقة تفرق التشققات المنتشرة نتيجة التبلور أثناء التحول الطري ضمن حقل الاجهادات، يليه محاولة تأثير القوى المنغلقة من التشققات الناتجة من التمدد الحجمي المقاس لتحول جسيمات الزيركونيا .

لائحة ببعض المواد السيراميكية التي يتغير حجمها أثناء التحول الطوري

المركب	التحول البلوري	درجة حرارة التحول (مئوي)	تغير الحجم ΔV
Ca_2SiO_4	monoclinic→ orthorhombic	490	(+)12%
NiS	Rhombohedra → hexagonal	379	(+) 4%
$LuBO_3$	Hexagonal →rhombohedral	1310	(+) 8%
$MgSiO_3$	Orthorhombic → monoclinic	865	(-) 5.5%

3-المعادن الزجاجية
يتم إنتاج خليطة المعادن الزجاجية من خليطة معدنية لابلورية، و ذلك عبر جعل الخليطة المعدنية المنصهرة بدرجة حرارة 538 مئوي، و تمس ركيزة سرعة الحركة و باردة نسبيا، و هي تماثل عملية الاسقاء للفولاذ، بفرق أن معدل التبرد أسرع بكثير (فيما لو كان معدل التبريد أبطأ سنحصل على المارتنسيت في حالة الفولاذ) إذ لا ينقص المعدل الأصغري للتبريد في غالبية المعادن الزجاجية عن 10^5 كلفن/ثانية.
نتيجة للتبريد السريع، تمنع ذرات المعدن من الانتشار لمسافات بعيدة إنما تتوزع بمواضع قريبة من مواضع تواجدها في الطور السائل، مما يمنع حدوث عملية تبلور، فينتج جسم معدني صلب ببنية زجاجية، أي تتوزع الذرات ضمن تنظيمات عشوائية مماثلة لحالة الزجاج أو المعادن المصهورة.
يجد هذا النوع من المواد تطبيقات عديدة مثل استعمالها كخيوط مقوية في المواد المركبة، و مواد مغيرة للسطوح (سباكة السطوح) عند التغطية الوجهية بمادة قاسية للأدوات و لقوالب السك و لمقاعد الصمامات و لقمم شفرات العنفات، و مواد مغناطيسية ذات بنى ذرية لا تضع أية عوائق أمام حركة حدو نطاقات المغنطة، و ذات ضياعات صغيرة فيما يخص الابطاء، و ذات نفوذية عالية و ذلك لكي تستخدم في أجهزة الكترونية متنوعة كالحساسات و المحركات.

B-اصطناع الألماس بدءا من الغرافيت Diamond Synthesis from Graphite
كأي مادة موجودة في الطبيعة، منذ اكتشاف الألماس كمادة قاسية، وجد لها العديد من التطبيقات، نظرا لخواصه الرائعة: خموله الكيميائي تجاه الحموض حتى في درجات الحرارة العالية، تبلغ قساوته 90 GPa، ناقلية حرارية مرتفعة تصل إلى 2100 W/mK مما يؤهله لأن يكون مادة ساحبة للحرارة ضمن الدارات الالكترونية، و يدرس حاليا استخدامه في الدارات الالكترونية بعد تشويبه بذرات مثل البور أو الفوسفور أو النيتروجين.
بدأت التجارب على اصطناع الألماس ليدخل باب التطبيقات التقانية، لكن حتى نحصل على الألماس بدءا من الغرافيت، يجب تطبيق ضغط يقارب 6000 جو، و 1500 درجة مئوية، لذا بدأت التجارب على اصطناع الألماس في الضغوط المنخفضة، لكن و على مدى عشرات السنين لم تعط التجارب العديدة حول العالم طريقة جيدة للحصول على الألماس بمعدل جيد و بكميات كبيرة.

حتى ثمانينيات القرن الماضي، تمكن فريق من العلماء اليابانيين من اصطناع الألماس بدءا من غازات عضوية (الميتان أو الأسيتيلين) باستخدام تقنية ترسيب الأبخرة الكيمياء Chemical Vapor Depositin ضمن ضغوط أقل من الضغط الجوي النظامي، و من بعدها انتشرت طرق عديدة لاصطناع الألماس، منها استخدام أسلاك متوهجة من التنغستن و تفريغات ميكروموجية microwave discharge لتوليد الهيدروجين الذري الضروري لاصطناع الألماس، و تناقصت تكلفة الألماس بشكل كبير مما وسع من انتشاره، مثل استخدام طريقة لهب اوكسي أسيتيليني غني بعض الشيء بالوقود لتوليد الهيدروجين الذري و الهيدروكربونات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة التي تتكاثف على سطح ركيزة لتعطي الألماس.

C-المواد فائقة الناقلية Superconducting Materials

منذ اكتشاف خاصية المواد فائقة الناقلية، حتى وجدت تطبيقات عديدة، أهمها استخدامها في أجهزة الرنين المغناطيسي.

معدن ناقلية كهربائية محددة، تتغير بتغير درجة الحرارة، اكتشفت الناقلية الفائقة للمعان على يد اونز سنة 1911 أثناء تجاربه على الزئبق، و من بعدها الرصاص و القصدير، عند تبريدهم لدرجة حرارة قريبة من 4 كلفن باستخدام الهليوم السائل.

يمكن تفسير هذه الظاهرة على أساس انخفاض مقاومة المعدن عند انخفاض درجة الحرارة بشكل متناقص، دون حدوث انقطاع في الخواص الكهربائية، حتى بلوغ درجة حرارة حدية و هي درجة الحرارة الحرجة T_C و التي تنتفي عندها مقاومة المعدن و تصبح ناقليته الكهربائية تامة دون مقاومة.

كان التحدي أمام العلماء لجعل المواد فائقة الناقلية هو رفع درجة الحرارة الحرجة للانتقال الطوري، فاستخدام الهليوم السائل مكلف جدا، فمن المستحيل تشغيل أجهزة و بعض أجزائها يجب تبريدها لدرجة غليان الهليوم السائل، لذا اصطناع العديد من الخلائط المعدنية، منها المادة السيراميكية ايتريوم-باريوم-اوكسيد النحاس و التي أعطت موصلية فائقة عند 90 كلفن، و منذ ذلك الوقت، وجد الباحثون عائلتين من أكاسيد النحاس، إحداهما يدخل فيها البيزموت و الأخرى يدخل فيها التاليوم، تتمتعان بموصلية فائقة بين 110-120 كلفن، و ذلك يسمح باستخدام النيتروجين السائل للتبريد و هو الأرخص و الأكثر توافرا.

بعض تطبيقات الموصلية الفائقة يتمثل في استخدامها ضمن أجهزة الطبقي المحوري، القطارات المحلقة مغناطيسيا، خزن الطاقة.

D-غزل الألياف البوليميرية من الصهارة و رفع درجة التبلور Fibers Spinning

يشكل الليف البوليميري بعد بلمرته مناطق حتى تمتلك الألياف البوليميرية الخواص المطلوبة، تخضع لعملية غزل ثم سحب، و ترافقها عملية تبريد متدرجة.

أثناء عملية السحب تتوجه سلاسل البوليمير بشكل مواز لمحور الليف قدر الامكان، تتحرر أثناء العملية كمية من الحرارة نتيجة عمل السحب الميكانيكي، من هنا يمكن توضيح أن لكل بوليمير قيمة محددة لسرعة السحب.

تسحب الألياف الصناعية بتجهيز، تكون أجزائه الرئيسية عبارة عن زوجين من الاسطوانات يعطي الزوج الاول الليف الغير مسحوب سرعة ثابتة، بينما يدور الزوج الثاني بسرعة تساوي 4 أضعاف السرعة الخاصة بالزوج الأول، تلف الألياف المسحوبة على بكرة مع برمها بنفس الوقت. يمكن إجراء السحب.

تطبق هذه العملية على ألياف البولي إستر، البولي آميد، بولي أكريلونتريل، و غيرها من الألياف الصنعية.

تؤدي هذه العملية لرفع نسبة الطور البلوري ضمن الليف البوليميري، بالتالي الحصول على الألياف بالخواص المطلوبة.

6-خاتمة و توصيات Conclusion and Recommendations

لم يعد كافيا اليوم دراسة خواص المواد من خلال مخططات الأطوار النظرية و التجريبية، و ذلك للتنبؤ بسلوكيتها أو اكتشاف خواص جديدة بالصدفة، بل أصبح واجبا إدخال طرق النمذجة الرياضية و ذلك بإدخال المعطيات التجريبية لتفسير مايحدث بالضبط على المستوى الذري للمواد، فمن خلالها يصبح بالامكان الحصول على مواد بالخواص المطلوبة تماما بضبط بارامترات المعالجة أو الاصطناع بدلا من التنبؤ النظري أو الصدفة العملية.

المراجع References :

-علم المواد /د. أبو جهجاه-د. سلامة-د. ضحية/منشورات جامعة دمشق-كلية الهمك/دمشق 2010-2011
-علم التعدين/د. محمود الناجي/منشورات جامعة دمشق-كلية العلوم/دمشق 1997-1998
-تقانة هندسة المواد-جيمس أ. جاكوبس-توماس ف. كيلدوف/ترجمة: د. نضال شمعون/المنظمة العربية للترجمة/الطبعة الاولى- بيروت 2011
-دروس في الكيمياء الفيزيائية-الجزء الأول/ترجمة من الروسية د. هنري دكر/ 1969
-مبادئ التبلور-د. تميم جميل شقرا/مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية-المجلد (26)-العدد الأول-2010
-تقسية الألمنيوم/النخلاني-عبد الحفيظ-مدور/مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية-المجلد(22)-العدد الثاني-2006
-مجلة العلوم-المجلد 6/العدد 12/ديسمبر/كانون الأول 1989
-Chemical Thermodynamics of Materials-Svein Stolen/Tor Grande-John Wiley and Sons –2004
-Physical Chemistry-Ira Levine-McGraw-Hill-6th Edition 2009
-Structural Chemistry Of Glasses-K. J. Rao-Elsvier Science Ltd- 2002
-An Introduction To Materials Engineering and Science-Brian Mitchell-John Wiley & Sons –2004
http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/25/40/59/PDF/ajp-jp4199505C811.pdf